

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-341555

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/02		8414-4K		

(22) 出願日 平成3年(1991)12月4日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 3 9 6 9 9 . 1

(32) 優先日 1990年12月12日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン カールーボツシユーストラーセ
38

(72) 発明者 ユルゲン、ベテルマン

ドイツ連邦共和国、2150、ブクステフー
デ、ヴェストプロイセンヴェーク、12

(72) 発明者 クラウス、イヤント

ドイツ連邦共和国、2000、ハムブルク、
60、ズールヴェーク、16

(74) 代理人 弁理士 田代 丞治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸着により選択的に被覆された構造体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高解像力を以て、しかも簡単に行なわれ得る、金属、半金属あるいは半導体材料の微細パターン形成基板への選択的被覆方法、ことにマスクの使用ないし現像を必要とすることなく、極めて鮮鋭な稜線を有する、金属、半金属、半導体材料コーティングの微細パターン形成方法を提供すること。

【構成】 電磁波放射線により基板の表面トポグラフィあるいは分子構造を改変し、次いで金属、半金属あるいは半導体材料を選択的凝縮により、この改変基板上に施し、パターンを形成することを特徴とする、微小パターン基板上に金属、半金属あるいは半導体材料を選択的に施す方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波放射線により基板の表面トポグラフィあるいは分子構造を改変し、次いで金属、半金属あるいは半導体材料を選択的凝縮により、この改変基板上に施こし、パターンを形成することを特徴とする、微小パターン基板上に金属、半金属あるいは半導体材料を選択的に施こす方法。

【請求項2】 前記項(1)による方法であって、(a)は、(b)と(c)とを併用して、パターンを形成する方法である。

され、このパラフィン膜が走査法により電子ビームを放射することにより架構でパターン形成され、パラフィン膜の非架構部分が減圧下蒸発により除去され、金属蒸気の凝縮により基板炭素層の非走査帯域に金属被覆が施こされることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は微小パターン基板上に金属、半金属あるいは半導体材料を選択的に施こすに当たり、基板におけるパターン形成を表面の物理的もしくは化学的改変により行ない、施こされるべき金属、半金属あるいは半導体材料の吸着挙動速度の結果としてその堆積度を変化させて、あらかじめ定められたパターンにより選択的被覆を行なう方法に関するものである。

【0002】 顕微鏡可視範囲以下の微細なパターンを有する構造体の製造技術は、マイクロリトグラフィ、ことに半導体、集積回路、マイクロスイッチなどを製造するため、寸法安定性の極めて微細な制御の可能性を有する、感電子ビーム性コーティングを必要とする。一般的に電子ビームレジストがこの目的に使用される。公知のフォトリソに対して、電子ビームレジストは、著しく良好な解像度を達成できる利点がある。レジスト材料は溶液として基板に施こされる。同様にしてレジスト材料の画像形成ビーム放射後のレジストパターンの現像も、一般に現像溶媒の使用により行なわれる。溶媒の使用およびその再処理もそれほど高コストを必要としない。さらにレジストコーティングの湿式現像に代えて、画像形成露光後、プラズマガスを使用する乾式現像も提案されている(西独特許2726813号、ヨーロッパ特許出願公開17032号)。しかしながら、プラズマエッチングによるレジストコーティングの乾式現像は、技術的に複雑な機器の使用を必要とする。西独特許出願公開1152534号は、波長200から300nmの紫外線照射により炭化水素を架構し、トルエン、キシレンあるいはヘキサンにより非露出帯域を洗除する方法を開示している。ポリエチレンもしくはパラフィンワック

スの架構を紫外線照射で行なうことは、1965年、ニューヨークのウィリー社刊J. P. C. 137から157頁におけるJ. コーザの「ライト、センシティブ、システムズ」においても論じられている。ヨーロッパ特許出願公開167111号は、パラフィンレジスト材料の薄いコーティングを真空蒸着により基板上に施こし、このコーティングを放射線により所定パターンに対応して露光する、コーティングが放射線部分のみからパラフィンの蒸発により除去する効果を公表している。

【0003】 本発明は、(a)と(b)とを併用して、パターンを形成する方法である。

な被覆を有する、金属、半金属、半導体材料コーティングの微細パターンを形成することである。

【0004】

【発明の要約】 しかるに上述の目的は、電磁波放射線により基板の表面トポグラフィあるいは分子構造を改変し、次いで金属、半金属あるいは半導体材料を選択的凝縮により、この改変基板上に施こし、パターンを形成することを特徴とする、微小パターン基板上に金属、半金属あるいは半導体材料を選択的に施こす方法により達成され得ることが本発明者らにより見出された。

【0005】 本発明のさらに具体的な実施態様は、請求項(2)以下に示されている。

【0006】

【発明の構成】 本発明方法において、パターン形成のため、すなわち異なる物理吸着もしくは化学吸着特性をもたらすため、電磁波放射線、ことに電子ビームによる基板表面の改変が行なわれる。この有利に使用されるべき電子ビームは、高解像力をもち、さらに電子ビームの適当な制御により、あらかじめ定められたパターンないし情報を基板に書き込むことを可能とする。この目的に使用され得る基板は、少くともその表面に、電磁波放射線、ことに電子ビームとの相互作用により、局部的改変され得る有機分子ないしポリマーを有する。本発明の目的からして、部分結晶性プラスチック、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、パラフィン、短鎖オリゴマー、ことにラングミュア、プロジェクト膜が使用され得る。

【0007】 例示的にパラフィンコーティングを使用して本発明を以下に詳述する。この目的を達成するため、無定形炭素基板上にパラフィン膜が施こされる。これはパラフィンを減圧下に蒸着させるか、あるいは水上に浮遊する加熱膜上にパラフィン溶液からフィルムを形成し、これを炭素基板上に転移することにより行なわれる。

【0008】 使用されるべきパラフィンは、直鎖もしくは分枝の、不飽和脂肪族炭化水素であって、カルボキシ

ル、エステルあるいはヒドロキシルの各基により置換されていてもよいが、非置換パラフィン炭化水素が好ましい。本発明により使用されるべきパラフィンは、一般的に室温において固体であり、融点範囲が30から150℃、ことに約40から120℃であるのが好ましい。しかしながら、室温において液状で、約-30℃までの融点を有する低融点パラフィンを使用することも、ことに

フィンは単一であるいは混合物として使用され得る。比較的多数の炭素原子を有するパラフィンは、一般に鎖長および分子量がほぼ等しいパラフィンの混合物である。本発明方法においては、鎖長および分子量の相違するパラフィンの混合物も使用され得る。

【0009】基板上におけるパラフィン膜は、電磁波放射線により照射され、照射帯域におけるパラフィンを架橋する。ことに高エネルギー放射線、例えば電子ビームがこの目的のために使用される。例えば10から40 keVの加速電圧を有する電子ビーム、さらには100から300 keVもしくはそれ以上の加速電圧を有する電子ビームが本発明方法において使用され得る。放射線量は 10^{-5} から 10^{-1} C/cm²である。パラフィン膜は一般的に0.1から10分、ことに0.5から2分の間放射線照射され、この走査モードの照射の間に、電子によりパラフィン分子中に遊離基がもたらされ、次いで架橋により使用された当初材料より低い蒸気圧を有するポリエチレン巨大分子を形成する。

【0010】次いで非架橋パラフィンは、使用されるパラフィンの種類に応じて 10^{-1} から 10^{-5} ミリバールの減圧下、-50から200℃で蒸散せしめられるのが好ましい。架橋パラフィン中に残存するパターンは放射線量に応じて50から1000 nmの幅を有する。

【0011】次いで金属、半金属、あるいは半導体材料が、凝縮によりこの微細パターン帯域に選択的に施こされる。施こされる材料の吸着速度と脱着速度の割合は、表面改変に応じて核発生、従って蒸着材料の長期蒸着に影響し、これにより選択的蒸着が行なわれる。この目的に適する材料は、ことにテルル、銀、ビスマス、アルミニウム、銅、カドミウム、アンチモン、セレンあるいはタングステンセレナイドであって、これらは高真空下に上述のようにパターン形成された基板上に蒸着せしめられる。これは超飽和金属蒸気の基板上への凝縮により行なわれる。超飽和度は基板温度と蒸着速度により調整される。

【0012】気体相ないし蒸気相からの凝縮は、固相な

いし液相が未だ存在しない限り、固相もしくは液相の微小核の形成により特徴付けられる。これらの核はチャンスコリジョン（ゆらぎ）によりもたらされる数個の原子あるいは分子を当初有する。ゆらぎによりこれらは破壊されあるいはさらに成長する。臨界的核の形成は、凝縮処理のために必須的である。亜臨界核はその壊変の可能性が核へのさらに他の原子の付加の可能性より大きいことではあるが、その付加の確率は、核の成長の確率より小さい。

するが）が、金属蒸気の基板上への凝縮に使用されるが、基板表面に衝突する金属原子もしくは分子は、基板におけるフォノンの励起のためその運動エネルギーを失ない、基板表面における吸着電位に捕捉される。ポリオレフィン、すなわち架橋パラフィンの場合、この電位は極めて微弱であって、そのファン、デル、ワールス力は0.1から0.2 eVである。他方において捕捉された原子/分子も基板表面で拡散し、そのうちの若干のものは、フォノンの衝突がこれらを励起して基板の吸着電位を克服させるならば再び基板表面から離散する。従って、捕捉された原子の滞留時間は、吸着電位の深さ、格子振動の周波数、基板温度におけるそのエネルギー分布により相違する。基板表面に拡散している個々の捕捉原子ないし分子は、他の原子、分子あるいはさらに大きい集塊と衝突し、各母集団から逸出する。少くとも2個の母集団の集塊、すなわちクラスターの形成は、基板表面における各原子の易動度と、衝突対象の周波数および大きさとの両者により決定される。個々の原子のみが基板表面で移動するものとすれば、この易動度は、個々の原子の拡散により決定される。個々の原子の大きな核への付加は、核の形状および大きさにより変化する、幾何学的捕捉圏により決定される。1 eVより大きい結合エネルギーを有する金属の場合、二原子核は300℃以下の基板温度において安定であり、この場合さらに大きい核の形成がこれら二原子核を経て行なわれる。

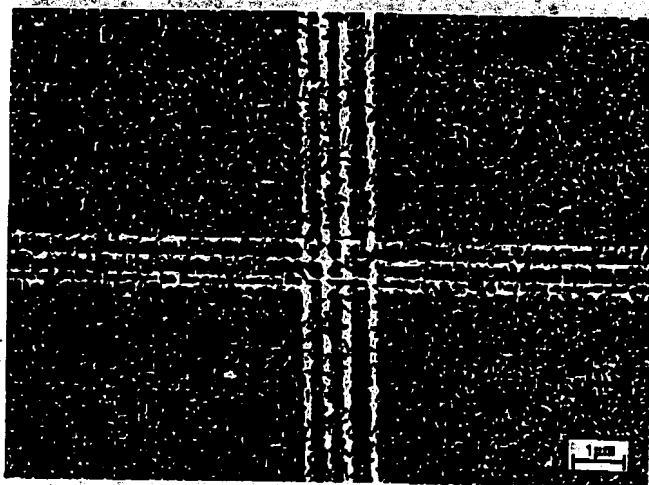
【0014】本発明方法において、蒸着により選択的に被覆されるパターンの形成は、蒸着金属、半金属ないし半導体材料と、種々の基板材料との間の相互作用がその強さにおいて変化するという事実により達成される。このことは、同一条件下にあっては、一方において基板の、例えば炭素表面の種々の帯域における捕捉原子の滞留時間と、他方において架橋パラフィン表面における捕捉原子の滞留時間が異なり、従って蒸着されるべき材料は炭素表面には蒸着するが、架橋パラフィン表面には蒸着しないことを意味する。

【0015】このようにして本発明方法は、簡単な態様

で微細パターン、例えば導電性トラック、微小センサ、膜などを、マスクを使用することなく、従って現像処理を行わずに、形成するために使用され得る。本発明方法はさらにこれまでに公知の方法に比し、パターン形成可能な被覆、走査モードにおける放射線照射による被覆上のパターン形成、電磁波放射線照射により改変されなかった領域の除去、および金属蒸気の蒸着による金属被

覆モードで電子ビームに被曝した。スポット径を20 nm、ラインタイムを1ミリ秒とし、各ラインを60秒(60000パス)被曝した。放出電流11 μ Aで、ダイアフラムロスを考慮せず、放射線量は最大限100 nC/cm²と見積もられる。次いで非架橋パラフィンで次いで120℃、 5×10^{-6} ミリバール以下の減圧下に5時間蒸着除去し、次いで150℃、0.02 nm/s

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 トーマス、ホフマン
ドイツ連邦共和国、2000、ハムブルク、
20、マンスタインシュトラッセ、7